(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 9. September 2005 (09.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 2005/082991 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08K 5/103

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/001592

(22) Internationales Anmeldedatum:

17. Februar 2005 (17.02.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 10 2004 009 895.6

26. Februar 2004 (26.02.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG [DE/DE]; Rheinpromenade 1, 40789 Monheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DAUTE, Peter [DE/DE]; Adolf-Butenandt Strasse 25a, 27616 Beverstedt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: LUBRICANT COMBINATIONS

(54) Bezeichnung: GLEITMITTELKOMBINATIONEN

(57) Abstract: Disclosed are lubricant combinations for thermoplastic materials, containing a) natural fats and oils having iodine numbers of less than 10, and b) common lubricants for thermoplastic materials, which are different from a).

(57) Zusammenfassung: Gleitmittelkombinationen für thermoplastische Kunststoffe enthaltend a) natürliche Fette und Öle mit Jodzahlen unter (10) und b) von a) verschiedene übliche Gleitmittel für thermoplastische Kunststoffe.



"Gleitmittelkom binationen"

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der thermoplastischen Kunststoffe und betrifft Gleitmittelkombinationen für deren Verarbeitung. Die Gleitmittelkombinationen enthalten natürliche Fette und/oder Öle mit Jodzahlen unter 10 in Kombination mit üblichen Gleitmitteln für thermoplastische Kunststoffe. Zudem betrifft die Erfindung die Verwendung natürlicher Fette und/oder Öle mit Jodzahlen unter 10 als Gleitmittel für thermoplastische Kunststoffe.

Stand der Technik

Bei der Verarbeitung von thermoplastischen Kunststoffen werden Gleitmittel als Verarbeitungshilfsmittel zugesetzt. Einerseits können die Gleitmittel die innere Reibung zwischen Kunststoffteilchen reduzieren, wodurch der Aufschmelzvorgang der Kunststoffe erleichtert und die Bildung einer homogenen fließfähigen Masse gefördert wird. Derartig wirkende Gleitmittel werden häufig auch als innere Gleitmittel bezeichnet.

Zum anderen können Gleitmittel in der Kunststoffverarbeitung das Kleben der Kunststoffschmelze an heißen Oberflächen der Maschinenteile oder an den Wänden der Formwerkzeuge mindern. Man nimmt an, dass die Gleitmittel, die nach ihrer Einarbeitung in den Kunststoff aufgrund ihrer nur begrenzten Verträglichkeit aus dem Kunststoff an die Oberfläche auswandern, das Kleben herabsetzen. Derartig wirkende Gleitmittel werden auch als äußere Gleitmittel oder als "Formtrennmittel" bezeichnet.

Prinzipiell hat die Verwendung der Gleitmittel auch erheblichen Einfluss auf die Morphologie, Homogenität und Oberflächenbeschaffenheit der Kunststofferzeugnisse.

Ob ein Additiv als inneres oder äußeres Gleitmittel wirkt, hängt von vielen Faktoren ab, insbesondere von dessen Struktur und von der Art des Kunststoffes, wobei innere und äußere Gleitwirkung in vielen Fällen auch nebeneinander bestehen können. Eine erste Orientierung zu Gleitmitteln in PVC und deren Wirkung als inneres und äußeres Gleitmittel sind der Übersicht in Becker/Braun, Kunststoffhandbuch Bd. 2/1, Carl Hanser Verlag, 1986, S. 570-595 zu entnehmen.

Bekannte Gleitmittel für Kunststoffe sind beispielsweise Fettsäuren, Fettalkohole, Fettsäureester, Fettsäurekomplexester, Wachsester, Dicarbonsäureester, Amidwachse, Metallseifen, Montanwachse, Kohlenwasserstoffwachse oder oxidierte Kohlenwasserstoffe.

Natürliche Fette und Öle haben obgleich ihrer ökologischen und ökonomischen Vorteile indes keine breite Anwendung als Gleitmittel für die Kunststoffherstellung gefunden, da sie zu extrem als externes Gleitmittel wirken, d.h. sie reduzieren die innere Gleitwirkung zwischen den Kunststoffteilchen praktisch nicht, so dass kein homogener Schmelzfluss erhalten wird, und sie gleichzeitig aufgrund ihrer Unverträglichkeit herausschwitzen und Transparenzprobleme verursachen. So werden bisher bei Einsatz derartiger natürlicher Fette und Öle Kunststoffteile mit Stippen erhalten, die zudem nicht transparent sind.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat darin bestanden, Gleitmittelkombinationen bereitzustellen, die auf den ökologisch hervorragend verträglichen natürlichen Fetten und Ölen basieren. Die Gleitmittelkombinationen sollten aber nicht die bekannten Nachteile der natürlichen Fette und Öle aufweisen. Vielmehr galt es Gleitmittelkombinationen zur Verfügung zu stellen, die die positiven Eigenschaften der bisher genutzten üblichen Gleitmittel für Kunststoffe aufweisen und dennoch ohne nennenswerte Veränderung dieser positiven Eigenschaften zumindest anteilsweise durch Verbindungen ersetzt werden, die auf natürlichen Fetten und Ölen basieren.

Die Aufgabe konnte gelöst werden, wenn natürliche Fette und Öle mit Jodzahlen unter 10 in Mischung mit üblichen Gleitmitteln in den Gleitmittelmischungen enthalten sind. Überraschenderweise zeigen derartige Gleitmittelkombinationen die positiven Eigenschaften der üblichen Gleitmittel für Kunststoffe, obgleich sie anteilsweise ersetzt wurden durch natürliche Fette und Öle mit Jodzahlen unter 10.

So zeigen insbesondere Gleitmittelkombinationen aus Dicarbonsäurefettestern, insbesondere Distearylphthalat, als eher inneres Gleitmittel in PVC in Kombination mit natürlichen Fetten und Ölen mit Jodzahlen unter 10, insbesondere gehärteter Talg, vergleichbare innere Gleitwirkung wie der Dicarbonsäurefettester alleine.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demnach:

Gleitmittelkombinationen für thermoplastische Kunststoffe enthaltend

- a) natürliche Fette und Öle mit Jodzahlen unter 10 und
- b) von a) verschiedene übliche Gleitmittel für thermoplastische Kunststoffe.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung von natürlichen Fetten und Ölen mit Jodzahlen unter 10 als Gleitmittel mit inneren und äußeren Gleitmitteleigenschaften für thermoplastische Kunststoffe, vorzugsweise für polare Kunststoffe.

Thermoplastische Kunststoffe

Im Hinblick auf die thermoplastischen Kunststoffe bestehen an sich keine Beschränkungen. Bevorzugt werden thermoplastische Kunststoffe ausgewählt aus der Gruppe von Polyethylen, Polypropylen, Polyethylentherephthalat (PET), Polycarbonat, Polyamid, Polyester, Polystyrol und Coppolymere und Polyvinylchlorid gebildeten Gruppe, wobei diese thermoplastischen Kunststoffe stabilisiert, pigmentiert, mit Füllstoffen gefüllt oder modifiziert sein können wie das mit Kautschuk modifizierte schlagzähe Polypropylen.

Beispiele für geeignete Kunststoffe sind:

- * Homopolymere aus einem α -Olefin mit zwei bis acht Kohlenstoffatomen, Copolymerisate von zwei entsprechenden α -Olefinen, vorzugsweise Copolymerisate aus Ethylen, Ethylen-Homopolymerisate wie HDPE (high density polyethylene), LDPE (low density polyethylene), VLDPE (very low density polyethylene), LLEPE (linear low density polyethylene), MDPE (medium density polyethylene), UHMPE (ultra high molecular polyethylene), VPE (vernetztes Polyethylen), HPPE (high pressure polyethylene), isotaktisches Polypropylen, syndiotaktisches Polypropylen, Metallocen-katalysiert hergestelltes Polypropylen, schlagzäh-modifiziertes Polypropylen, Random-Copolymere auf Basis Ethylen und Propylen, Blockcopolymere auf Basis Ethylen und Propylen, Homopolymere auf Basis 1-Butylen, 1-Pentylen, 1-Hexylen, 1-Octylen, Isobutylen, 2-Methyl-1-Butylen, 3-Methyl-1-Pentylen, 4-Methyl-1-Pentylen, 2, 3-Dimethyl-1-Butylen, 2-Ethyl-1-Butylen sowie Misschungen davon.
- Copolymerisate von Ethylen mit 1-Butylen, 1-Hexylen, 1-Octylen und 4-Methyl-1-Pentylen.

• Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisate, Ethylenethylacetat-Copolymerisate, Ethylenacrylsäure-Copolymerisate und Mischungen davon.

- Ethylenpropylengummi (EPDM), auch Dien-modifiziert (EPR), Styrol-Butadien-Styrol-Copolymerisate (SBS), Styrol-Ethylen-Buthylen-Styrol-Copolymerisate (SEBS) und Mischungen davon.
- Halogenhaltige Kunststoffe, insbesondere Homopolymerisate von Vinylverbindungen, beispielsweise von Vinylchlorid.

Natürliche Fette und Öle mit Jodzahlen unter 10/Komponente a)

Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es wesentlich, dass die na türlichen Fette und Öle eine Jodzahl unter 10, vorzugsweise unter 8 und insbesondere zwischen 0,1 bis 5 aufweisen.

Die Jodzahl wurde bestimmt nach der in der DGF C/V 11 d beschriebenen Methode.

Derartige Fette und Öle können natürlich vorkommen oder durch Hydrierung von natürlichen Fetten und Ölen mit einem höheren Anteil an ungesättigten Fettsäuren und damit mit höherer Jodzahl erhalten werden. Ein Beispiel für natürliche vorkommende Fette und Öle mit Jodzahlen unter 10 kann das je nach Ernte und Anbaugebiet erhältliche Kokosöl sein, wobei naturgemäß die Fettsäurezusammensetzung dieses natürlichen Öls schwanken kann. Im Sinne der Erfindung ist nur solches natürliche Kokosöl geeignet, dass Jodzahlen unter 10 aufweist.

Weitere geeignete natürliche Fette und Öle mit Jodzahlen unter 10 si nd erhältlich durch Hydrierung der Doppelbindungen der ungesättigten Fettsäuren in natürlichen Fetten und Ölen in an und sich bekannter Weise. Zur Hydrierung eignen sich als nætürliche Öle und Fette Palmöl, Palmkernöl, Kokosöl, Olivenöl, Rüböl alter und neuer Züchtung, Sonnenblumenöl alter und neuer Züchtung, Leinöl, Erdnussöl, Baumwollsaatöl, Korianderöl, Meadowfoamöl, Lardöl, Schweineschmalz, Rindertalg und Fischöl, Korianderöl, Chau Imograaöl, Leinöl, Meadowfoamöl oder Fischöl, insbesondere aber gehärteter(hydrierter) Rindertalg. Sowohl die hydrierten Fette und Öle mit Jodzahlen unter 10 als auch die zugrunche liegenden natürlichen Fette und Öle, die noch hydriert werden müssen, sind im Handel erhältlich. Bevorzugt ist gehärteter (hydrierter) Talg als Komponente a) in den Gleitmittelkombinationen enthalten.

Weitere übliche Gleitmittel/ Komponente b)

Neben den erfindungsgemäß wesentlichen natürlichen Fetten und Ölen mit Jodzahlen unter 10 ist mindestens ein weiteres von a) verschiedenes für thermoplastische Kunststoffe übliches Gleitmittel enthalten, beispielsweise Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen, Fettalkohole mit 12 bis 24 C-Atomen, Ester aus Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und Fettalkoholen mit 12 bis 24 C-Atomen (sogenannte Wachsester), Ester aus Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und mehrwertigen Alkoholen mit 4 bis 6 Hydroxylgruppen (sogenannte Polyolester), Dicarbonsäureester aus Dicarbonsäuren und Fettalkoholen mit 12 bis 24 C-Atomen und Komplexester aus Dicarbonsäuren, Polyolen und Monocarbonsäuren. Die genannten üblichen Gleitmittel können sowohl einzeln als auch im Gemisch miteinander eingesetzt werden.

Als Fettsäure mit 12 bis 24 C-Atomen kommen sowohl native als auch synthetische geradkettige gesättigte Verbindungen in Betracht. Werden Fettsäuregemische eingesetzt, so können diese untergeordnete Mengen ungesättigter Fettsäuren enthalten. Beispiele für geeignete Fettsäuren sind Laurin-, Tridecan-, Myristin, Pentadecan-, Palmitin-, Margarin-, Stearin-,
Behen- und Lignocerinsäure. Auch Hydroxylgruppen enthaltende Fettsäuren, wie 12Hydroxystearinsäure kommen hier in Betracht. Derartige Fettsäuren können aus natürlich
vorkommenden Fetten und Ölen, beispielsweise über die Fettspaltung bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck und anschließende Trennung der erhaltenen Fettsäuregemische,
gegebenenfalls Hydrierung der vorhandenen Doppelbindungen, erhalten werden. Vorzugsweise werden hier technische Fettsäuren eingesetzt, die in der Regel Gemische verschiedener Fettsäuren eines bestimmten Kettenlängenbereichs mit einer Fettsäure als Hauptbestandteil darstellen. Bevorzugt werden Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen alleine oder in
Mischung.

Bei den Fettalkoholen mit 12 bis 24 C-Atomen handelt es sich meist um geradkettige gesättigte Vertreter, die aus natürlich vorkommenden Fetten und Ölen über die Umesterung mit Methanol, anschließender katalytischer Hydrierung der erhaltenen Methylester und fraktionierte Destillation erhalten werden können. Beispiele für solche Fettalkohole sind Lauryl-, Myristyl-, Cetyl-, Stearyl- und Behenylalkohol. Diese Verbindungen können einzeln und im Gemisch miteinander enthalten sein. Bevorzugt werden technische Fettalkohole eingesetzt, die normalerweise Gemische aus verschiedenen Fettalkoholen eines begrenzten Kettenlängenbereichs darstellen, in denen jeweils ein Fettalkohol als Hauptbestandteil vorhanden ist. Bevorzugt sind technische Fettalkoholmischungen mit 12 bis 18 C-Atomen.

Geeignet sind weiterhin sogenannte Wachsester, also Ester aus Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und Fettalkoholen mit 12 bis 24 C-Atomen, die vorzugsweise der Formel (I) folgen,

R¹CO-OR²

(I)

in der R¹CO für einen gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 12 bis 24, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und R² für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 12 bis 24, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen steht. Typische Beispiele sind Ester von Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen mit Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearyl-alkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen. Bevorzugte Wachsester sind Stearylpalmitat, Stearylstearat, Stearylisostearat, Stearyloleat, Stearylbehenat, Stearylerucat, Isosteraylpalmitat, Isostearylstearat, Isostearylisostearat, Isostearyloleat, Isostearylbehenat, Isostearylerucat, Oleylpalmitat, Oleylstearat, Oleylisostearat, Oleyloleat, Oleylbehenat, Oleylerucat, Behenylpalmitat, Behenylstearat, Behenylisostearat, Behenyloleat, Behenylbehenat, Behenyloleat sowie deren Mischungen. Insbesondere bevorzugt als Wachsester ist Stearylstearat. Dabei ist zu beachten, dass Stearylstearat normalerweise aus technischen Ausgangsmaterialien hergestellt wird, die ihrerseits Stoffgemische sind, so dass der Ester ebenfalls ein Stoffgemisch darstellt.

Die genannten Ester können nach bekannten Methoden der organischen Synthese, beispielsweise durch Erhitzen stöchiometrischer Mengen Fettsäure und Fettalkohol auf 180 bis 250 °C, gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Veresterungskatalysators wie Zinnschliff und unter Schutzgas, und Abdestillieren des Reaktionswassers erhalten werden.

Weiterhin geeignet sind als Gleitmittel der Gruppe b) Polyolfettsäureester, d.h. Ester von Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und Polyolen mit 4 bis 6 Hydroxylgruppen. Als Alkohol-komponente kommen vor allem aliphatische Polyole mit 4 bis 12 C-Atomen in Betracht, beispielsweise Erythrit, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Ditrimethylolpropan, Diglycerin, Triglycerin, Tetraglycerin, Mannit und Sorbit in Betracht. Bei diesen Polyolestern kann es sich um Vollester handeln, in denen sämtliche Hydroxylgruppen des Polyols mit Fettsäure verestert sind. Es kommen aber auch Polyolpartialester in Betracht, die im Molekül eine oder mehrere freie Hydroxylgruppen aufweisen. Diese Polyolfettsäureester können ebenfalls nach bekannten Verfahren der organischen Synthese durch Veresterung der Polyole mit stöchiometrischen oder unterstöchiometrischen Mengen freier Fettsäuren erhalten werden. Beispiele für solche Polyolfettsäureester sind die Stearinsäure- und Stearinsäure/Palmitinsäurevollester des Erythrits, Pentaerythrits und Dipentaerythrits und Diglycerins, die Dilaurate des Dipentaerythrits, Ditrimethylolpropans, Triglycerins, Mannits und Sorbits, die Distearate des Erythrits, Pentaerythrits, Dipentaerythrits und Tetraglycerins sowie die so genannten Ses-

quiester des Pentaerythrits, Dipentaerythrits, Mannits und Sorbits, zu deren Herstellung man auf 1 Mol Polyol 1,5 Mol Fettsäure, insbesondere Palmitin- und/oder Stearinsäure, einsetzt. Die genannten Polyolfettsäureester stellen in der Regel, schon auf Grund der jeweils eingesetzten Ausgangsmaterialien, Stoffgemische dar.

Besonders geeignete Polyolfettsäureester sind Pentaerythrittetrastearat und/oder Dipentaerythrithexastearat als Gleitmittel der Gruppe b).

Weiterhin geeignete Gleitmittel der Gruppe b) sind Komplexester, die ebenfalls aus dem Stand der Technik an und für sich bekannt sind. Die Komplexester sind prinzipiell aufgebaut aus Dicarbonsäuren, Polyole und Monocarbonsäuren. Zur Herstellung der Komplexester können folgende Dicarbonsäuren eingesetzt werden: Oxal-, Malon-, Bernstein-, Glutar-, Adipin-, Pimelin-, Kork-, Azelain-, Sebazin-, Nonandicarbon-, Undecandicarbon-, Eikosandicarbon-, Malein-, Fumar-, Citracon-, Mesacon-, Itakon-, Cyclopropandicarbon-, Cyclobutandicarbon-, Cylopentandicarbon-, Campher-, Hexahydrophthal-, Phthal-, Terephthal-, Isophthal-, Naphthal- und Diphenyl-o,o'-dicarbonsäure. Als aliphatische Polyole mit 2 bis 6 Hydroxylgruppen werden in der Regel folgende Verbindungen verwendet: Ethylenalykol. 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 2,3-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Erythrit, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Xylit, Mannit und Sorbit. Als Monocarbonsäure eignen sich geradkettige oder verzweigte, synthetische oder native Säuren, beispielsweise Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Margarin-, Stearin-, Arachidin-, Behen-, Lignocerin-, Cerotinsäure, Montansäure, Öl-, Elaidin-, Eruka-, Linol-, Linolenund Isostearinsäure, ferner Gemische dieser Säuren, insbesondere solche, wie sie aus natürlichen Fetten und Ölen gewonnen werden können.

Bevorzugte Komplexester sind aus aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 8 C-Atomen, Polyolen mit 3 oder 4 Hydroxylgruppen und aliphatischen Monocarbonsäuren mit 14 bis 22 C-Atomen aufgebaut. Hervorragende Ergebnisse werden mit Komplexestern aus Adipinsäure, Pentaerythrit und Monocarbonsäuren mit 14 bis 22 C-Atomen erzielt.

Weiterhin geeignete Gleitmittel im Sinne der Erfindung als Gruppe b) sind Dicarbonsäureester von Fettalkoholen mit 12 bis 24 C-Atomen. Geeignete Dicarbonsäuren sind bereits im Zusammenhang mit den Komplexestern exemplarisch aufgeführt worden. Als Fettsäuren eignen sich die bereits oben besprochenen Fettsäuren. Besonders bevorzugt sind Phthalatsäureester und insbesondere Distearylphthalat.

Weitere Gleitmittel, die alleine oder in Kombination eingesetzt werden können, sind Kohlenwasserstoffwachse, die im Temperaturbereich von 70 bis 130°C schmelzen, oxidierte Polyethylenwachse, α-Olefine, Ethylendiamindistearat, Montansäureester von Diolen, beispielsweise von Ethandiol, 1,3-Butandiol und Glycerin, Mischungen derartiger Montansäureester

mit unver-esterten Montansäuren und Metallseifen, insbesondere Salze von organischen Monocarbonsäuren mit Metallen der zweiten Haupt- und/oder Nebengruppe des Periodensystems, wie Calciumseifen und Zinkseifen.

Im Rahmen der Erfindung ist es besonders bevorzugt, die natürlichen Fette und Öle mit Jodzahlen unter 10 in Mischung mit üblichen Gleitmitteln für thermoplastische Kunststoffe der Gruppe b) einzusetzen, die gebildet wird aus der Gruppe der Fettsäureester von Fettalkoholen (Wachsester), Dicarbonsäureester von Fettalkoholen und/oder Polyolfettsäureester.

Insbesondere bevorzugte Gleitmittelmischungen sind Mischungen aus gehärtetem Talg und Stearylstearat oder gehärtetem Talg und Distearylphthalat oder gehärtetem Talg und Pentaerythrittetrastearat oder gehärtetem Talg und Dipentaerythrithexastearat.

In der Regel werden die natürlichen Fette und Öle mit Jodzahlen unter 10 (Komponente a) und die weiteren aus dem Stand der Technik bekannten Gleitmittel (Komponente b) in einem Gewichtsverhältnis von 20: 80 bis 80: 20, vorzugsweise 40:60 bis 60: 40 und insbesondere etwa 50: 50 eingesetzt.

Bevorzugt werden die natürlichen Fette und Öle mit Jodzahlen unter 10 zusammen mit dem weiteren Gleitmittel (Komponente b) konfektioniert, bevor es den thermoplastischen Kunststoffen zugesetzt wird. Vorteilhafterweise werden die natürlichen Fette und Öle mit Jodzahlen unter 10 zusammen mit dem weiteren Gleitmittel aufgeschmolzen und anschließend in üblicher Weise konfektioniert, beispielsweise mittels Sprühkristallisation.

Die praktische Anwendung der erfindungsgemäßen Gleitmittelmischungen erfolgt in der Weise, dass sie den zu verarbeitenden thermoplastischen Kunststoffen in Mengen von 0,01 bis 10, vorzugsweise 0,05 bis 5 und insbesondere 0,1 bis 3 Gewichtsteile zu 100 Gewichtsteilen thermoplastischen Kunststoffes beigegeben werden. Zweckmäßigerweise werden die Gleitmittelmischungen der bei der Herstellung des thermoplastischen Kunststoffes anfallenden Schmelze zugesetzt oder auf das Kunststoffgranulat bzw. -pulver bei erhöhten Temperaturen aufgebracht.

Die thermoplastischen Kunststoffe können zusätzliche **Additive** enthalten. Beispiele für geeignete Additive sind Antistatika, Antischleiermittel, Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Haftmittel, Kalandrierhilfen, Trennmittel, Schmiermittel, Weichmacher, Duftmittel, Flammschutzmittel, Füllstoffe und Mittel zur Erhöhung der Thermostabilität (Thermostabilisatoren).

Die thermoplastischen Kunststoffe können problemlos auf übliche Weise weiterverarbeitet werden, beispielsweise mittels Extrusion, Pressen, Walzen, Kalandrieren, Sintern, Spinnen,

Hohlkörperblasen, Schäumen, Spritzgießen oder eine Verarbeitung nach dem Plastisol-Verfahren.

Besonders gute Effekte finden sich bei Kunststoffen wie Polyamid, ABS, PC und PVC.

Durch Verwendung der natürlichen Fette und Öle mit Jodzahlen unter 10 zusammen mit den üblichen Gleitmitteln ist bei diesen Kunststoffen die Gleitfähigkeit und die Trennwirkung ausgezeichnet. Zusätzlich erfolgt ein gleichmäßiger schneller Fluss der Schmelze des Kunststoffes.

Beispiele

A) Herstellung der erfindungsgemäßen Gleitmittelkombination:

In einem Becherglas wurden 100 g Stearylstearat und 100 g gehärteter Talg (JZ = 0.3) auf 80°C erwärmt und durch Rühren homogenisiert. Danach ließ man die Mischung in einer Metallwanne abkühlen (Mischung I).

In einem Becherglas wurden 100 g Distearylphthalat und 100 g gehärteter Talg (JZ = 0.3) auf 80°C erwärmt und durch Rühren homogenisiert. Danach ließ man die Mischung in einer Metallwanne abkühlen (Mischung II).

B) <u>Herstellung der Dryblends</u> B1-B3) <u>Herstellung eines PVC-Dryblends</u>

Aus PVC-Pulver und verschiedenen unten angeführten Additiven wurde in einem Mischer der Firma Henschel ein Dry-Blend hergestellt (Materialmenge = 3 kg, Heiztemperatur = 120°C, anschließendes Abkühlen). Die Zusammensetzungen sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen.

| Beispiel: | B1 | B2 | B3 |
|---------------------------------|-----|-----|-----|
| PVC Evipol SH 6830 | 100 | 100 | 100 |
| Kreide Hydrocarb 95 T | 3 | 3 | 3 |
| Bleiphosphit 2-basisch | 2 | 2 | 2 |
| Bleistearat 51% | 1 | 1 | 1 |
| Calciumstearat | 0.6 | 0.6 | 0.6 |
| Distearylphthalat | 1.0 | - | - |
| Gehärteter Talg | - | 1.0 | - |
| Mischung aus geh. Talg und | - | - | 1.0 |
| Distearylphthalat (Mischung II) | | | |

Beispiel B3 ist erfindungsgemäß.

B4-B5) Herstellung eines Extrusions-PVC-Dryblends

| Beispiel: | B4 | B 5 |
|--------------------------------|-----|------------|
| Vestolit P 1982 K | 100 | 100 |
| Kreide Omyalite 95 T | 4 | 4 |
| TiO2 Kronos 2220 | 4 | 4 |
| Stabilox CZE 2040® | 4 | 4 |
| (CaZn-Stabilisator Fa. Cognis) | | |
| techn. Stearinsäure | 0.3 | 0.3 |
| Stearylstearat | 0.5 | - |
| Mischung aus geh. Talg und | - | 0.5 |
| Stearylstearat, (Mischung I) | | |

Beispiel B5 ist erfindungsgemäß.

C. Herstellung der Flachbänder

Die Dry-Blends B1) bis B5) wurden auf einem Doppelschneckenextruder der Firma Weber zu einem Flachband extrudiert (Parameter der Extrusion: Drehzahl = 15 UpM (B1-B3), 25 UpM (B4,B5); Temperatur = 180°C). Als Maß für die Gleitmittelwirksamkeit wurde die Leistungsaufnahme des Extruders, die Maschinenbelastung, (in %) ausgewertet.

| Beispiel | Maschinenbelastung (%) | Massedruck (bar) |
|----------|------------------------|------------------|
| B1 | 71.3 | 362 |
| B2 | 57.9 | 313 |
| B3 | 70.9 | 354 |
| B4 | 50 | 231 |
| B5 | 51 | 231 |

Das erfindungsgemäße Beispiel B3 zeigt, dass die Maschinenbelastung und der Massedruck der erfindungsgemäßen Gleitmittelmischung in etwa denen des üblichen Gleitmittels Distearylphthalt entsprechen. Demgegenüber zeigt der Einsatz von gehärtetem Talg allein eine derart niedrige Maschinenbelastung und hohen Massedruck, dass kein homogener PVC-Schmelzfluss erreicht wird, so dass inhomogene Kunststoffteile entstehen. Analoges ergibt das erfindungsgemäße Beispiel B5.

<u>Patentansprüche</u>

- 1. Gleitmittelkombinationen für thermoplastische Kunststoffe enthaltend
 - a) natürliche Fette und Öle mit Jodzahlen unter 10 und
 - b) von a) verschiedene übliche Gleitmittel für thermoplastische Kunststoffe.
- 2. Gleitmittelkombinationen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Fette und Öle Jodzahlen unter 8, vorzugsweise zwischen 0,1 bis 5, aufweisen.
- 3. Gleitmittelkombinationen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die
 - a) Fette und Öle und die
 - b) von a) verschiedenen üblichen Gleitmittel für thermoplastische Kunststoffe im Gewichtsverhältnis 20 : 80 bis 80 : 20, vorzugsweise 40: 60 bis 60 : 40 enthalten sind.
- 4. Gleitmittelkombinationen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die üblichen Gleitmittel für thermoplastische Kunststoffe der Gruppe b) ausgewählt sind aus der von Fettsäureester von Fettalkoholen, Dicarbonsäureester von Fettalkoholen und Polyolfettsäureester gebildeten Gruppe.
- 5. Gleitmittelkombinationen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als übliches Gleitmittel für thermoplastische Kunststoffe der Gruppe b) Stearylstearat enthalten ist.
- 6. Gleitmittelkombinationen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als übliches Gleitmittel für thermoplastische Kunststoffe der Gruppe b) Distearylphthalat enthalten ist.
- 7. Gleitmittelkombinationen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als übliches Gleitmittel für thermoplastische Kunststoffe der Gruppe b) Pentaerythrittetrastearat enthalten ist.
- 8. Gleitmittelkombinationen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als übliches Gleitmittel für thermoplastische Kunststoffe der Gruppe b) Dipentaerythrithexastearat enthalten ist.
- 9. Gleitmittelkombinationen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als natürliche Fette und Öle gehärteter Talg enthalten ist.

10. Verwendung von natürlichen Fetten und Ölen mit Jodzahlen unter 1○ als Gleitmittel mit inneren und äußeren Gleitmitteleigenschaften für thermoplastische Kunststoffe, vorzugsweise für polare Kunststoffe.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter: Application No PCT/EP2005/001592

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08K5/103

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 CO8K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | | | |
|----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|--|--|
| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | | |
| х | US 3 479 309 A (ARTHUR C. HECKER ET AL) 18 November 1969 (1969-11-18) claims 1-9 column 1, lines 15-30 column 3, line 65 - column 4, line 3 column 4, lines 27-77 | 1-10 | | |
| X | US 4 637 887 A (WORSCHECH ET AL) 20 January 1987 (1987-01-20) claim 1 column 3, line 55 - column 4, line 16; examples 1-6 column 2, line 3 - column 3, line 5 | 1-3,9,10 | | |

| Further documents are listed in the continuation of box C. | χ Patent family members are listed in annex. |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Special categories of cited documents: A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance E* earlier document but published on or after the international filing date L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family |
| Date of the actual completion of the international search 10 May 2005 | Date of mailing of the international search report $20/05/2005$ |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016 | Authorized officer Dury, 0 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: Application No PCT/EP2005/001592

| | ntion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X,P | US 6 818 689 B1 (LINDNER ROBERT A) 16 November 2004 (2004-11-16) column 3, line 50; claim 1 column 3, lines 52-54 examples 1-3; table 1 | 1-10 |
| X | examples 1-3; table 1 US 2003/096132 A1 (RICHARDSON MARK P) 22 May 2003 (2003-05-22) paragraphs '0020!, '0021!, '0023! | 1-3,9,10 |
| | | |
| | | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern al Application No
PCT/EP2005/001592

| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | Publication date |
|----------------------------------------|----|---------------------|----------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| US 3479309 | Α | 18-11-1969 | GB | 1229019 A | 21-04-1971 |
| US 4637887 | А | 20-01-1987 | DE AT DE EP | 3420226 A1 58386 T 3580522 D1 0166201 A2 | 05-12-1985 15-11-1990 20-12-1990 02-01-1986 |
| US 6818689 | B1 | 16-11-2004 | NONE | | |
| US 2003096132 | A1 | 22-05-2003 | WO | 03035393 A1 | 01-05-2003 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intei ales Aktenzeichen PCT/EP2005/001592

| Α. | KL | ASSI | FIZIERUNG | DES AN | MELI | DUNGS | BEGENSTA | ANDES |
|----|----|------|------------------|--------|------|-------|----------|-------|
| II | PK | 7 | C08K5 | /103 | 3 | | | |

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

| Kategorie° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| Х | US 3 479 309 A (ARTHUR C. HECKER ET AL) 18. November 1969 (1969-11-18) Ansprüche 1-9 Spalte 1, Zeilen 15-30 Spalte 3, Zeile 65 - Spalte 4, Zeile 3 Spalte 4, Zeilen 27-77 | 1-10 |
| X | US 4 637 887 A (WORSCHECH ET AL) 20. Januar 1987 (1987-01-20) Anspruch 1 Spalte 3, Zeile 55 - Spalte 4, Zeile 16; Beispiele 1-6 Spalte 2, Zeile 3 - Spalte 3, Zeile 5 | 1-3,9,10 |

| Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen | X Siehe Anhang Patentfamilie |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | *T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundellegenden Theorie angegeben ist *X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |
| 10. Mai 2005 | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 20/05/2005 |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016 | Bevollmächtigter Bediensteter Dury, 0 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intel es Aktenzeichen
PCT/EP2005/001592

| | ing) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| Kategorie° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| Х,Р | US 6 818 689 B1 (LINDNER ROBERT A) 16. November 2004 (2004-11-16) Spalte 3, Zeile 50; Anspruch 1 Spalte 3, Zeilen 52-54 Beispiele 1-3; Tabelle 1 | 1-10 |
| X | Beispiele 1-3; Tabelle 1 US 2003/096132 A1 (RICHARDSON MARK P) 22. Mai 2003 (2003-05-22) Absätze '0020!, '0021!, '0023! | 1-3,9,10 |
| | | |
| | | |
| | • | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interr iles Aktenzeichen
PCT/EP2005/001592

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokumen | t | Datum der Veröffentlichung | <u> </u> | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|------------------------------------------------|----|-------------------------------|----------------------|----------------------------------------|---------|------------------------------------------------------|
| US 3479309 | Α | 18-11-1969 | GB | 1229019 | A | 21-04-1971 |
| US 4637887 | Α | 20-01-1987 | DE AT DE EP | 3420226 58386 3580522 0166201 | T D1 | 05-12-1985 15-11-1990 20-12-1990 02-01-1986 |
| US 6818689 | В1 | 16-11-2004 | KEINE | | | |
| US 2003096132 | A1 | 22-05-2003 | WO | 03035393 | A1 | 01-05-2003 |